

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-163513

(43)Date of publication of application : 29.06.1993

(51)Int.Cl.

B22F 9/28

G11B 5/62

H01F 1/06

(21)Application number : 03-328629

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 12.12.1991

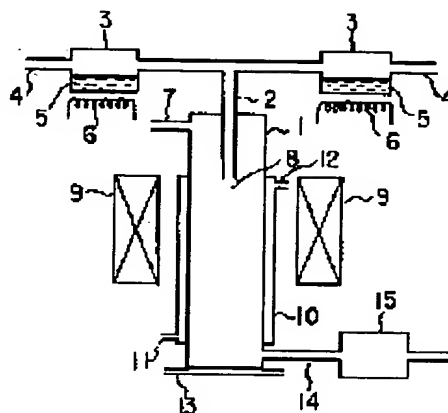
(72)Inventor : MAEDA TOMOO  
SATO HIDEAKI  
SHIBUYA YOSHIKI  
OKUYAMA KEIICHI

## (54) PRODUCTION OF MAGNETIC METAL POWDER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a magnetic metal powder with the variance of characteristics reduced at the time of reducing the vapor of a metal halide in a reaction furnace to produce the powder by removing the magnetic powder deposited on the inner wall of the furnace with specified frequency.

**CONSTITUTION:** A metal halide 5 contg. 1 kind among Fe, Co and Ni is heated and melted by a heater 6, and the generated vapor is introduced into a reaction furnace 1 by a preheated inert gas from a feed pipe 4 through a feed pipe 2. Meanwhile, preheated gaseous hydrogen from a feed pipe 7 is supplied to the furnace 1 to generate the magnetic metal powder in a reaction part 8 by reduction reaction, and the powder is cooled by a water-cooled jacket 10 and collected by a powder collector 15 through an exhaust pipe 14. Since the magnetic powder is deposited on the inner wall of the furnace 1 during the process, a flange 13 at the lower end of the furnace 1 is opened, and the powder is removed more than once per hr of the magnetic powder generating reaction time and less than once per 5min. Consequently, the infiltration of the powder into the product is reduced, and the product is obtained with the variance of magnetic characteristics reduced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-163513

(43)公開日 平成5年(1993)6月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 9/28	A	7303-5D		
G 1 1 B 5/62				
H 0 1 F 1/06		7371-5E	H 0 1 F 1/06	L

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-328629

(22)出願日 平成3年(1991)12月12日

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 前田 友夫

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72)発明者 佐藤 秀明

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72)発明者 渋谷 佳樹

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

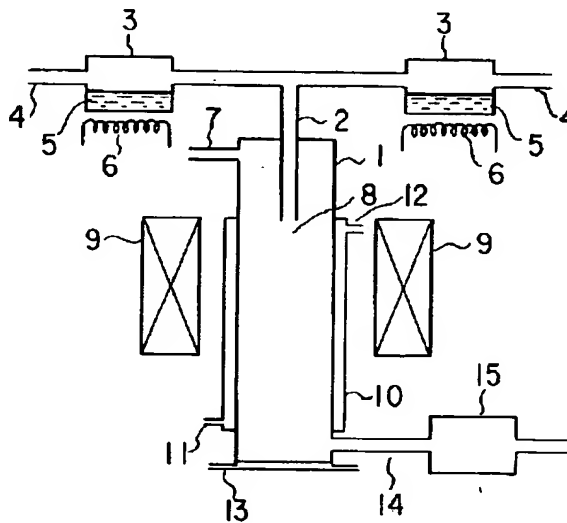
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属磁性粉の製造方法

(57)【要約】

【目的】金属ハロゲン化物蒸気の気相還元により、高記録密度磁気記録媒体に使用可能な金属磁性粉を、特性のバラツキが極少なく安定して大量生産することができる金属磁性粉の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】Fe、Co、Niのうち少くとも一種を含む金属ハロゲン化物の蒸気を反応炉1内で還元ガスにより気相還元して金属磁性粉を製造するにあたり、反応炉1の内壁に付着した気相還元後の金属磁性粉を、磁性粉生成反応時間1時間当たり1回以上、5分間当たり1回以下の頻度で除去する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe、Co、Niのうち少くとも一種を含む金属ハロゲン化物の蒸気を反応炉内で還元ガスにより気相還元して金属磁性粉を製造する方法であって、前記反応炉の内壁に付着した気相還元後の金属磁性粉を、磁性粉生成反応時間1時間当たり1回以上、5分間当たり1回以下の頻度で除去することを特徴とする金属磁性粉の製造方法。

【請求項2】 反応炉のうち付着した磁性粉を除去する部分を、反応ガス温度が500℃以上の領域に対応する部分としたことを特徴とする請求項1に記載の金属磁性粉の製造方法。

【請求項3】 反応炉のうち付着した磁性粉を除去する部分を、反応ガス温度が300℃以上の領域に対応する部分としたことを特徴とする請求項2に記載の金属磁性粉の製造方法。

【請求項4】 前記反応炉の内壁に付着した気相還元後の金属磁性粉を、磁性粉生成反応時間30分間当たり1回以上の頻度で除去することを特徴とする請求項1に記載の金属磁性粉の製造方法。

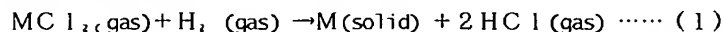
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、例えば高密度磁気記録媒体に用いられる高保磁力・高飽和磁化の金属磁性粉の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近時、磁気記録媒体に対する高記録密度化の要求が高まってきており、今後益々高まっていくことが予想されている。面記録密度の向上は、記録波長を短かくして線記録密度を向上させることと、記録トラックの幅を狭くしてトラック密度を向上させることの両者により図られる。周知のように短波長記録をするためには、減磁界に打ち勝てるだけの高い保磁力を持つ媒体が必要であり、狭トラック記録をするためには狭いトラック巾からでも十分な信号出力が得られるように、高い残留磁化を持つ媒体が必要とされる。即ち、今後の高記録密度化を達成するためには、塗布型磁気記録媒体の場合は、原料の金属磁性粉の保磁力及び飽和磁化の両者がいずれも大きいことが求\*



【0009】ここで、MはFe、Co、Niのうち少なくとも1種を含む二価の金属である。(1)式の反応は、Mの種類により若干異なるが、金属磁性粉の製造を目的とした成分系では、通常900℃以上において左から右へ進むが、900℃未満では右から左へ進む反応が優勢になる。すなわち、900℃以上で還元反応により生成した金属磁性粉を、その反応ガス中に懸濁したままガスと共に冷却し、粉体捕集装置で捕集しようとする場合、金属磁性粉は反応で副生した塩化水素により元の金属塩化物に戻ろうとする傾向を有する。ただ、通常は原

\*められる。

【0003】現在、実用の磁気記録媒体用金属磁性粉はほとんど全てが、湿式法で形成された針状ゲーサイト(FeOOH)を脱水・還元して製造されたものであるが、要求される保磁力及び飽和磁化を同時に達成するのは困難である。

【0004】一方、これら磁気特性に優れた磁性粉を得る方法として、従来より、Fe、Co、Niの内少くとも一種を含む金属ハロゲン化物蒸気を還元ガスにより気相還元して、高密度磁気記録媒体に使用し得る金属磁性粉を製造することが試みられてきている。

【0005】例えば、特公昭61-60123には、金属ハロゲン化物蒸気と還元ガスに流速差をつけ、かつ反応部を磁場中に置き、この蒸気を急冷する方法が開示されている。また、特開昭63-312603には還元ガスに微量の活性ガスを混合して反応を促進させ、消費ガス量を低減させる方法が、特開平1-36706には反応を減圧下で行なわせる方法が夫々開示されている。このように、この方法では多数の改良技術が公知である。しかし、これら改良技術をもってしても、この方法によって製造された金属磁性粉は高密度磁気記録媒体用として未だ実用に供されていない。

【0006】その理由は、この方法により連続的に大量の金属磁性粉を製造した場合、その磁気特性、特に飽和磁化の値の経時的なバラツキが大きく、一定の特性の粉を安定的に製造することが困難なためである。

【0007】この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、金属ハロゲン化物蒸気の気相還元により、高記録密度磁気記録媒体に使用可能な金属磁性粉を、特性のバラツキが極少く安定して大量生産することができ金属磁性粉の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本願発明者らは、従来の金属ハロゲン化物蒸気の気相還元反応法における磁気特性の経時的なバラツキの原因を詳細に研究した。この気相還元による粉生成反応は、ハロゲン化物として塩化物を例にとると、以下の(1)式で表わされる。

料としての金属ハロゲン化物蒸気を希釈した不活性ガスや過剰の還元ガスにより副生塩化水素の分圧が非常に低いこと、及び冷却されて低温になると(1)式の左へ進む反応の反応速度が非常に遅くなることから金属磁性粉が塩化物に戻る前に回収できることとなる。

【0010】ところが、本発明者らの研究の結果、従来より公知の装置により金属磁性粉を製造する場合、生成された金属磁性粉はガス中に懸濁したままガスと共に、水冷又は空冷された反応炉の壁により冷却されつつ粉体捕集装置へ流出するが、その際粉体の一部が反応炉壁に

付着してしまい、これに起因して以下のような機構で粉体の磁気特性のバラツキが生じることを見出した。

【0011】炉壁へ付着した磁性粉は徐々にその厚みを増してゆくが、反応炉の壁が冷却され低温に保たれているため、付着粉は焼結や融着により強固に付着することではなく、単に粉体の付着力や凝集力により弱く付着しているだけであるから、付着粉が時々付着面から離脱して再度ガス中に懸濁し、製品金属粉に混入する。

【0012】ここで、壁面に付着しなかった粉は、反応炉における反応部分から粉体捕集装置までの長さにもよるが、通常数秒から十数秒で反応温度である900℃から粉体捕集装置の温度である200～300℃以下（粉体捕集装置の熱損傷を避けるため、200～300℃以下の温度まで冷却される）まで冷却されるのに対し、壁面に付着した粉は数十秒から場合によっては数十分の間、副生塩化水素を含有した高温の反応ガスにさらされるため、(1)式の右から左へ進む反応により粉体が一部再塩化され、Clの含有量が多くなる。このようなClの含有量が多い粉が製品に混入すると金属磁性粉は腐食されやすくなり、以降の工程を経る間に腐食されて磁気特性、特に飽和磁化の劣化を引き起こしてしまう。従って、磁気特性のバラツキを生じるのである。この発明は、本願発明者らのこのような知見に基づいてなされたものである。

【0013】すなわち、この発明は、Fe、Co、Niのうち少くとも一種を含む金属ハロゲン化物の蒸気を反応炉内で還元ガスにより気相還元して金属磁性粉を製造する方法であって、前記反応炉の内壁に付着した気相還元後の金属磁性粉を、磁性粉生成反応時間1時間当たり1回以上、5分間当たり1回以下の頻度で除去することとを特徴とする金属磁性粉の製造方法を提供する。これにより、反応炉の壁面に付着した付着粉が離脱して製品に混入する割合が減少し、金属磁性粉の磁気特性のバラツキを抑制することができる。

【0014】付着粉の除去の頻度は、付着粉離脱の確率と、付着粉を除去する際の運転停止による能率低下との兼ね合いにより決定される。付着粉離脱を確実に防止する観点から、付着粉除去の頻度は1時間に1回以上必要であり、30分間に1回以上がより望ましい。逆に、5分間に1回を超える頻度では、能率が著しく低下してしまうため、5分間当たり1回以下の頻度に規定する。

【0015】また、反応炉内において付着粉を除去する部分は、粉が付着する領域の内、少なくとも再塩化の反応速度が速いガス温度500℃以上の範囲の領域の付着粉を除去することが必須であり、できればガス温度が300℃以上の範囲の領域の全てに対して付着粉の除去を行うことが望ましい。

【0016】

【実施例】以下、この発明の実施例について詳細に説明する。図1は本発明の方法を実施するために用いられる

装置の一例を示す概略構成図である。

【0017】図1において、参照符号1は反応炉である。この反応炉1にはその上方から下方に向けて原料ガス供給管2が挿入されており、この原料ガス供給管2には2つの原料蒸発器3が接続されている。これら原料蒸発器3にはキャリアガス供給管4が接続されている。原料蒸発器3内には、金属ハロゲン化物5が収容され、ヒーター6により加熱溶解され、そこから発生した金属ハロゲン化物蒸気は、供給管4から供給されるキャリアガスとしての予熱されたN<sub>2</sub>、Ar等の不活性ガスにより希釈され、このキャリアガスにより反応炉1にキャリアされる。

【0018】反応炉1の上部には水素ガス供給管7が取り付けられており、還元ガスとしての予熱された水素ガスがそこから反応炉1に供給される。水素ガス供給管7から反応炉1に供給された水素ガスは、原料ガス供給管2からの金属ハロゲン化物蒸気と反応炉1の反応部8で混合され還元反応が生じる。

【0019】反応部8における還元反応の結果生じた金属磁性粉はキャリアガスで希釈された状態で反応炉1の炉壁を構成する水冷ジャケット10により冷却され、排気管14を通して粉体捕集装置15に至る。粉体捕集装置15では、ガスと粉体とが分離され、粉体のみが捕集される。

【0020】反応炉1の周囲にはソレノイドコイル13が配置されており、これに電流を供給することにより反応炉1に磁場が印加される。この磁場の存在により、粉体のチェーン構造を直線状とすることができ、粉体の保磁力を高めることができる。

【0021】反応炉1の下端には、開放可能なフランジ13が取り付けられており、反応炉1の内壁に付着した付着粉の除去作業は、このフランジ13を開放して行われる。なお、参照符号11、12は水冷ジャケットへの冷却水の供給管と排出管である。

【0022】次に、図1の反応炉として管径53.5mmのものを、キャリアガスとしてのN<sub>2</sub>ガスを7mol/分の流量で、H<sub>2</sub>Sを0.02%含んだH<sub>2</sub>ガスを7mol/分の流量で流し、印加磁場を500 Oeに設定し、付着粉除去頻度を種々変化させてFe60%-Co40%の合金粉を実際に製造した結果について説明する。

【0023】反応炉内の付着粉除去に伴う一連の作業手順は、(1)キャリアN<sub>2</sub>ガスの停止、(2)H<sub>2</sub>ガスのバージ用N<sub>2</sub>ガスへの切替、(3)反応炉下端のフランジ開放、(4)炉壁付着粉の機械的掻取り、(5)フランジ閉鎖、(6)炉内残留O<sub>2</sub>のN<sub>2</sub>バージ、(7)バージN<sub>2</sub>ガスのH<sub>2</sub>ガスへの切替、(8)キャリアN<sub>2</sub>ガスの送出再開、とした。なお、運転中のフランジ付近の炉内温度は300～350℃であった。

【0024】この際の各付着粉除去頻度における磁気特

性及びその経時変化を表1に示す。表1中、実施例1～4はこの発明の範囲内の頻度で定期的に付着粉を除去したものであり、比較例1は付着粉を定期的に除去したが除去頻度がこの発明の範囲よりも少ないもの、比較例2は付着粉除去を全く行わなかったものである。また、磁\*

\* 気特性の経時変化は、粉体生成反応1時間毎に粉体捕集装置に捕集されていた金属磁性粉を回収して調べた。

【0025】

【表1】

	付着粉除去頻度 (回/時間)	磁気特性経時変化							
		1時間後		2時間後		3時間後		4時間後	
		$H_C$ (Oe)	$\sigma_s$ (emu/g)	$H_C$ (Oe)	$\sigma_s$ (emu/g)	$H_C$ (Oe)	$\sigma_s$ (emu/g)	$H_C$ (Oe)	$\sigma_s$ (emu/g)
実施例1	1回 /7分	1623	153	1615	158	1607	152	1629	155
	2回 /15分	1598	160	1615	153	1620	154	1613	156
	3回 /30分	1636	151	1623	158	1589	155	1607	153
	4回 /1時間	1595	150	1637	142	1658	156	1601	148
比較例1	1回 /2時間	1630	154	1701	122	1613	143	1695	105
	2回 /—	1615	148	1685	119	1725	103	1733	121

【0026】表1から明らかなように、1時間に1回以上の頻度で付着粉を除去した実施例の場合には、保磁力( $H_C$ )及び飽和磁化( $\sigma_s$ )のバラツキは、夫々±10～30 Oe、及び±3～7 emu/gとほぼ許容し得る範囲内であるが、付着粉除去の頻度が少なかったり、除去を行わない比較例1、2では、保磁力及び飽和磁化のバラツキは、夫々±40～60 Oe、及び±22～25 emu/gと大きくなっており、また、飽和磁化の値自体が120 emu/g以下と極端に低下したものが存在することが確認された。

【0027】

【発明の効果】この発明によれば、Fe、Co、Niのうち少なくとも一種を含む金属ハロゲン化物の蒸気を還元

ガスにより気相還元して、高記録密度磁気記録媒体に使用可能な金属磁性粉を、特性のバラツキが極少く安定して大量生産することができる金属磁性粉の製造方法が提供される。

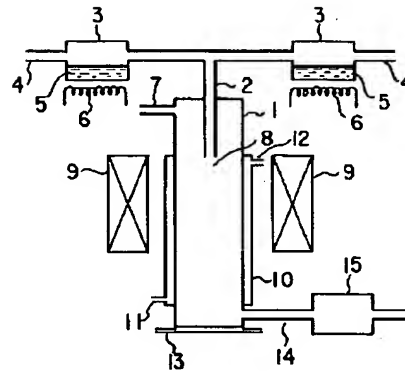
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施するために用いられる装置の一例を示す概略構成図。

【符号の説明】

1……反応炉、2……原料ガス供給管、3……原料蒸発器、5……金属ハロゲン化物、7……水素ガス供給管、8……反応部、9……ソレノイドコイル、10……水冷ジャケット、13……フランジ。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 奥山 契一  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内